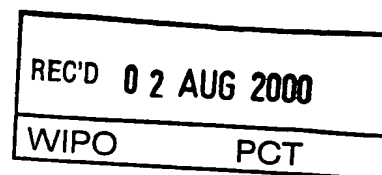


**PRIORIT
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



FR00/1742



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

29 JUIN 2000

Fait à Paris, le

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI DATE DE REMISE DES PIÈCES 21 JUIL 1999 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 9909462 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT 75 INPI PARIS DATE DE DÉPÔT 21 JUIL 1999		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET LAVOIX 2 Place d'Estienne d'Orves 75441 PARIS CEDEX 09									
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n° Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non Titre de l'invention (200 caractères maximum) Composition d'enrobage pour fromages.		n° du pouvoir permanent RFF 99/0299 références du correspondant 53-20-14-20 téléphone date									
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN Norm et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination FROMAGERIES BEL		code APE-NAF Forme juridique									
Nationalité (s) Française Adresse (s) complète (s) 4, rue d'Anjou 75008 PARIS		Pays FR									
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/> Si la réponse est non, fournir une désignation séparée											
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission											
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE <table border="1"> <thead> <tr> <th>pays d'origine</th> <th>numéro</th> <th>date de dépôt</th> <th>nature de la demande</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="4" style="height: 100px;">(Zone à rayer)</td> </tr> </tbody> </table>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande	(Zone à rayer)			
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande								
(Zone à rayer)											
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date											
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire) CABINET LAVOIX M. OBOLENSKY		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION 									
		SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI 									

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DÉPARTEMENT DES BREVETS

6bis, rue de Saint-Petersbourg
5800 Paris Cédex 08
él. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 09462

TITRE DE L'INVENTION :

Composition d'enrobage pour fromages.

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

**FROMAGERIES BEL
4, ru d'Anjou 75008 PARIS FRANCE**

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

**CHASSAGNE Marie-Hélène
La HIGAUDIERE
2 Impasse des Bois
41100 MARCILLY FRANCE**

**IMBERT Annie
19 Rue R. Degert
94400 VITRY SUR SEINE FRANCE**

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Paris, le 24 novembre 1999

**CABINET LAVOIX
M. MONCHENY n° 92.1179**

A. Monchény

La présente invention concerne un procédé d'enrobage de fromages. Elle concerne également des compositions d'enrobages de fromages nouvelles ainsi qu'un procédé de fabrication de ces enrobages.

Certains fromages plus particulièrement des fromages à pâte pressée, sont conservés sous un enrobage protecteur évitant d'une part la dessiccation du fromage d'autre part l'altération du fromage par des moisissures. Plusieurs types d'enrobage sont largement utilisés à cette fin ou ont été décrits à cet effet.

On peut citer notamment :

- 10 - des enduits à base de matériaux plastiques synthétique(s) de type polymère d'acétate de vinyle ; dans ce cas l'enrobage est relativement perméable à l'eau et aux gaz ; par ailleurs cet enrobage ou enduit est généralement peu épais , adhérent à la surface du fromage, il nécessite pour son élimination l'écroûtage du fromage.
- 15 - des compositions d'enrobages utilisant avantageusement les propriétés de fusion / cristallisation de leurs constituants lesquels sont liquides aux températures d'enduction par trempage ou pulvérisation des fromages (45 à 90°C) et cireux et solides à température ambiante.

Ces matériaux doivent présenter un caractère plastique et
20 malléable, être peu cassants et ne pas adhérer au fromage lors de leur élimination au moment de la consommation des fromages.

Ces compositions sont généralement constituées d'une ou de plusieurs couches d'épaisseur variable de cires d'hydrocarbures constituées d'un mélange de paraffines, de cires microcristallines et éventuellement d'huiles
25 minérales. Ce type d'enrobage ainsi que son mode d'application est décrit dans FR 1 453 977.

- des monoglycérides acétylés à l'état fondu qui présentent la propriété de se solidifier sous forme de cristaux polymorphes au cours du refroidissement jusqu'à la température ambiante en donnant des produits cireux,
30 non gras et relativement flexibles. Ces propriétés ont permis de suggérer l'utilisation de ces produits comme enrobages, notamment de fromages.

Ainsi EP 0 141 299 décrit plus particulièrement un enrobage pour fromages constitué d'une première couche interne à base d'un mélange d'esters

d'acide acétique de monoglycérides d'acides gras et d'une deuxième couche externe constituée d'une cire traditionnelle pour enrobage de fromage.

EP 0 403 030 décrit une composition d'enrobage de fromages constituée d'un mélange de mono et diglycérides estérifiés par différents acides (acétique, lactique, citrique) et de cires d'origine végétale.

EP 0 679 337 décrit une composition d'enrobage de fromages constituée de monoglycérides acétylés obtenus à partir d'acides gras à longue chaîne (plus de 80 % en poids d'acide stéarique et béhénique) ayant un point de fusion élevé et un temps de solidification court.

Enfin, EP 0 811 664 décrit une composition d'enrobage de fromages comprenant avantageusement des mono et diglycérides d'acides gras associés à une substance résineuse qui est un ester méthylique de colophane hydrogénée, une colophane hydrogénée estérifiée par du glycérol ou un mélange de ceux-ci.

Toutefois, les différentes compositions énumérées ci-dessus présentent des inconvénients lors de leur utilisation comme enrobages de fromages :

Ainsi, les cires d'hydrocarbures, en dépit d'excellentes propriétés fonctionnelles ont un impact environnemental négatif et bien que l'innocuité des catégories d'hydrocarbures utilisées ait été reconnue, leur utilisation est susceptible d'être limitée à plus ou moins longue échéance par les réglementations de certains pays.

Les enrobages constitués majoritairement de mono et diglycérides d'acides gras présentent selon les cas les défauts suivants:

— une résistance mécanique (résistance aux chocs) généralement moins bonne que les cires d'hydrocarbures ;

— un caractère cassant avec une tendance à l'écaillage lors de leur élimination au moment de la consommation du fromage notamment lorsque l'ouverture de l'enrobage est réalisée par une bande (tircel) lorsque des produits à point de fusion élevé obtenu à partir d'acides gras à longue chaîne sont utilisés ;

— un caractère collant et gras au toucher pour des produits obtenus à partir d'acides gras à chaîne plus courte.

Bien que, de manière générale, ces enrobages présentent de bonnes propriétés plastiques à des températures proches de la température ambiante, on constate un moins bon comportement de ces enrobages à des températures nettement supérieures ou inférieures à la température ambiante susceptibles de survenir au cours du cycle de distribution des fromages. Ainsi certains produits apparaissent trop cassants à des températures de l'ordre de 4°C alors que d'autres présentent un caractère très collant avec apparition de "graissage", collage au suremballage, migration éventuelle des colorants, ou de composants glycériques de l'emballage.

Enfin, les constituants de ces enrobages ont une structure chimique très proche de celle des triglycérides du fromage, ce qui peut favoriser leur miscibilité et leur entraînement éventuel vers le fromage accompagné de l'entraînement de colorant liposoluble ; de plus, ces produits sont sensibles à l'action des lipases présentes dans des fromages comme l'attestent les tests de sensibilité à la lipase pancréatique.

Ces produits étant susceptibles de se dégrader au contact des enzymes des microorganismes du fromage, des défauts de goût peuvent apparaître au cours du vieillissement des fromages.

Par ailleurs, des travaux réalisés par la Demanderesse montrent que des cires obtenues par estérification d'acides gras et d'alcools gras conduisent à des résultats inappropriés pour leur usage comme enrobages de fromage. En effet, bien que ces compositions aient un comportement thermique (courbe de teneur en solides en fonction de la température) proche des cires à fromage à base d'hydrocarbures d'origine pétrolière, les enrobages de fromage réalisés à partir de ces composants sont généralement cassants quelque soit la diversité des chaînes grasses utilisées et ceci même en présence d'additifs divers susceptibles de freiner la cristallisation de ces cires.

Le but de la présente invention est de proposer des enrobages dont les propriétés sont améliorées par rapport aux enrobages décrits dans l'état de la technique, notamment un enrobage ayant des propriétés mécaniques satisfaisantes à température ambiante mais également aux températures extrêmes susceptibles de survenir y compris de manière accidentelle dans le cycle des fromages, qui n'est ni cassant, ni collant, dont les constituants ne

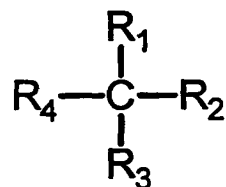
migrent pas vers le fromage, qui est d'une innocuité totale et qui peut être détaché facilement lors de la consommation de fromage.

L'invention a ainsi pour objet un procédé d'enrobage de fromages, notamment de fromages à pâte pressée, caractérisé en ce que l'on applique sur
 5 des fromages entiers ou des portions de fromage, une composition d'enrobage comprenant de 60 % à 100 % en poids d'un produit d'estérification d'au moins un acide gras et d'au moins un polyol à chaîne ramifiée ayant au moins 3 atomes de carbone et au moins 2 groupes OH.

Le polyol au sens de la présente invention comprend
 10 avantageusement au moins 5 atomes de carbone, le squelette hydrocarboné étant avantageusement saturé. On préfère en particulier les polyols comprenant un groupe néopentylique substitué.

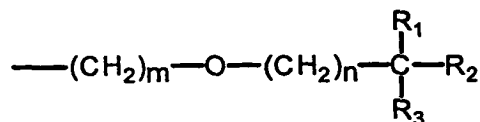
De préférence le polyol selon l'invention répond à la formule générale :

15



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 identiques ou différents sont choisis parmi un groupe
 20 alkyle en C_1 - C_6 , notamment méthyle ou éthyle, ou hydroxyalkyle en C_1 - C_6 , notamment hydroxyméthyle ; ou R_4 représente un groupe

25



m et n identiques ou différents étant un nombre entier de 1 à 6, avantageusement 1 à 3, de préférence égaux à 1, R_1 , R_2 et R_3 étant tels que définis précédemment, sous réserve que deux au moins de R_1 à R_4 représentent un groupe hydroxyalkyle en C_1 - C_6 .

30

Parmi les polyols préférés, on peut citer notamment le pentaérythritol, le néopentylglycol, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane et le dipentaérythritol, le pentaérythritol étant plus particulièrement préféré.

Les acides gras de la présente invention répondent à la définition généralement acceptée pour ces composés à savoir des acides monocarboxyliques contenant uniquement des éléments carbone, hydrogène et oxygène et consistant en un radical hydrocarbyle de préférence alkyle attaché au
 5 groupe carboxyle. Parmi ceux-ci, on préfère généralement les acides gras saturés de formule générale $C_nH_{2n}O_2$. L'acide méthanoïque et l'acide éthanoïque sont les deux membres les plus petits de la série, laquelle comprend également les acides palmitique et stéarique. Les acides gras au sens de l'invention englobent également les acides de la série oléique à savoir de formule
 10 $C_nH_{2n-2}O_2$ comprenant une double liaison, parmi lesquelles l'acide acrylique représente celui ayant le plus petit nombre d'atomes de carbone.

On peut également citer la série de l'acide linoléique de formule $C_nH_{2n-4}O_2$ comprenant deux double liaisons et la série de l'acide linolénique de formule $C_nH_{2n-6}O_2$ comprenant trois double liaisons.

15 Il existe également des acides gras naturels ayant quatre doubles liaisons ou plus, ainsi que des acides gras comportant des groupements hydroxyles dans la molécule et des acides gras cycliques. Tous les acides gras qui viennent d'être mentionnés sont inclus dans la présente invention.

De préférence, le produit d'estérification des acides gras et du
 20 polyol, représentant le composant principal de l'enrobage est obtenu par estérification du polyol décrit précédemment avec au moins un acide gras appartenant aux deux groupes différents suivants :

- (A) au moins un acide gras d'un premier groupe ayant une plage de fusion élevée (aux alentours de 70-80°C) ; et
- 25 – (B) au moins un acide gras d'un second groupe ayant une plage de fusion basse (aux alentours de 24-30°C), l'écart de plages de fusion des groupes (A) et (B) étant d'au moins 40°C, avantageusement d'au plus 60°C.

Le groupe d'acides gras (A) comprend généralement des acides gras saturés ou insaturés comportant plus de douze atomes de carbone.

30 Ces derniers sont avantageusement choisis parmi les acides gras hydrogénés de palme et de colza et de préférence parmi les acides gras d'huile de colza riches en acide béhénique.

Le groupe d'acides gras (B) comprend avantageusement des gras saturés ou insaturés ayant de 1 à 12 atomes de carbone ; ils sont choisis avantageusement parmi les acides gras de coprah hydrogéné, l'acide octanoïque, l'acide décanoïque et leurs mélanges.

5 Le groupe d'acides gras (B) comprend également les acides acétique et lactique.

La quantité d'acides gras (B) représente avantageusement de 0 à 50 % en poids du poids total des acides gras présents dans l'ester de polyol et la quantité d'acides gras (A) représentent généralement de 50 à 100 % en poids
10 par rapport au poids total des acides gras de la composition d'enrobage.

On préfère choisir le rapport molaire (B)/(A) de façon à ce qu'il soit compris entre 0,8 et 1,5, avantageusement entre 1 et 1,3.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec des enrobages comprenant également un acide polycarboxylique celui-ci étant présent de
15 préférence sous la forme d'un produit d'estérification du polyol tel que décrit ci-dessus et des acides gras (A) et (B) tels que décrits ci-dessus.

L'acide polycarboxylique est avantageusement un acide dicarboxylique. Avantageusement l'acide dicarboxylique comprend de 2 à 16 atomes de carbone, de préférence de 2 à 12 atomes de carbone et une chaîne
20 hydrocarbonée insaturée ou de préférence saturée avantageusement polyalkylène éventuellement substituée par des groupes hydroxyles ou oxo.

On peut citer en particulier les acides sébacique, adipique, succinique, malique et oxalique.

La quantité d'acide polycarboxylique avantageusement
25 dicarboxylique peut aller jusqu'à 20 % de la composition finale, celui-ci étant présent sous forme libre ou avantageusement au moins partiellement et jusqu'à totalement estérifiée avec le polyol décrit ci-dessus.

La présence de l'acide polycarboxylique permet notamment de réduire le caractère cassant à basse température des enrobages. Selon la nature
30 de l'acide polycarboxylique, notamment dicarboxylique, utilisé, le taux d'incorporation de celui-ci dans l'ester de polyol varie entre 3 et 20 % et de préférence entre 3 et 10 % par rapport au poids total initial de l'acide polycarboxylique présent dans le mélange réactionnel.

Les propriétés les plus intéressantes sont obtenues lorsque l'acide carboxylique est un acide dicarboxylique comprenant un nombre d'atome d carbone faible de préférence inférieur à 6. Parmi les acides préférés figurent l'acide oxalique et l'acide malique. Les inventeurs pensent sans être liés par cette

5 théorie, que l'introduction des acides dicarboxyliques augmente la flexibilité des molécules du produit d'estérification, soit par condensation des esters sur eux-mêmes grâce à la présence d'une fonction réactive supplémentaire portée par l'acide dicarboxylique ou polycarboxylique, soit simplement par estérification d'une fonction alcool du polyol par un acide dicarboxylique à chaîne courte.

10 La quantité d'acide polycarboxylique ajoutée dans le mélange réactionnel de départ est ajustée en fonction du rapport molaire d'acide gras choisi dans la plage décrite ci-dessus.

Des enrobages possédant les caractéristiques les plus remarquables sont obtenus pour un rapport fonctions alcools/fonctions acides

15 supérieur à 1, de préférence entre 1,0 et 2,0, les fonctions acides étant celles des acides gras et le cas échéant du polyacide.

Il est également possible pour améliorer les propriétés des enrobages de l'invention d'ajouter à ceux-ci une quantité allant jusqu'à 20 %, avantageusement comprise entre 5 et 15 % d'un plastifiant. Généralement ces

20 plastifiants sont des matériaux polymères. On peut citer en particulier les copolymères d'acrylate de méthyle ou d'acrylate de butyle et d'éthylène, des copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène, ou d'autres substances polymères miscibles aux substances de base et capable d'influer sur les propriétés rhéologiques de la composition d'enrobage soit au cours du procédé d'enrobage,

25 soit sur les propriétés des enrobages finaux eux-mêmes.

La composition d'enrobage selon l'invention peut également comprendre des colorants.

L'invention a également pour objet une composition d'enrobage pour fromages, caractérisée en ce qu'elle comprend de 60 à 100 % en poids du

30 produit d'estérification d'un polyol à chaîne ramifiée ayant au moins 3 atomes de carbone et au moins 2 groupements OH et

- d'au moins un acide gras (A), et
- d'au moins un acide gras (B),

les acides gras (A) présentant une plage de fusion supérieure à celle des acides gras (B) d'au moins 40° C.

Cette composition d'enrobage a avantageusement les caractéristiques décrites ci-dessus en relation avec le procédé d'enrobage.

5 L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition d'enrobage telle que définie ci-dessus caractérisé en ce que l'on réalise une réaction d'estérification entre au moins un polyol tel que défini précédemment avec au moins un acide gras d'un premier groupe (A) et au moins un acide gras d'un second groupe (B) tels que définis précédemment et
10 éventuellement au moins un acide polycarboxylique, notamment dicarboxylique tel que défini précédemment, avantageusement présents en un rapport molaire B/A compris entre 0,8 et 1,5 avantageusement entre 1 et 1,3, et éventuellement on ajoute au produit d'estérification obtenu un plastifiant compatible avec des aliments, notamment un copolymère d'acrylate ou de méthyle ou d'acrylate de
15 butyle et d'éthylène, ou un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène.

La réaction d'estérification est conduite généralement à température élevée, de préférence entre 160 et 250°C, plus avantageusement entre 200 et 230°C, en l'absence de catalyseur. L'absence de catalyseur permet de simplifier les étapes du procédé et notamment d'éviter la décoloration et la
20 nécessité d'une étape supplémentaire d'élimination du catalyseur. Le plastifiant est de préférence ajouté après la réaction d'estérification lors du refroidissement du mélange réactionnel à température plus basse, de préférence aux environs de 150°C. Une étape de désodorisation est généralement conduite après la réaction d'estérification et éventuellement après addition du plastifiant ; elle consiste
25 avantageusement en une distillation neutralisante à une température comprise entre 200 et 300°C sous vide.

On choisira avantageusement la composition du mélange réactionnel dans les plages indiquées précédemment en fonction des propriétés que l'on recherche pour l'enrobage final.

30 La température de cristallisation est une propriété importante pour l'enrobage des fromages notamment pour permettre une solidification rapide de celui-ci après l'application de la composition d'enrobage sur le fromage entier ou les portions de fromage. Il n'est pas souhaitable d'avoir une température de

cristallisation trop élevée, celle-ci pouvant induire des dommages sur le produit au moment de l'enrobage et également conduire à des enrobages finaux cassants.

Les inventeurs ont également mis en évidence le fait que les esters de polyol selon l'invention n'étaient pas sensibles à l'action de la lipase pancréatique contrairement aux produits de l'état de la technique dérivés du glycérol.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention.

10

EXEMPLE 1 :

Préparation d'une composition d'enrobage selon l'invention.

15

400 g d'acide béhénique, 200 g d'un mélange d'acide octanoïque et décanoïque, 120 g d'acide oxalique anhydre et 180 g de pentaérythritol sont introduits dans un réacteur et chauffés à 80-90°C pour obtenir la liquéfaction.

Le produit maintenu sous agitation est chauffé à 198°C pendant six heures. Le produit est ensuite désodorisé en étant porté à 260°C sous 1 à 3 mm de Hg pendant 3 heures. Le flux de vapeur est introduit au centre du réacteur à un débit de 15 ml/100 g de mélange/heure pour assurer l'agitation.

20

On obtient un produit de couleur crème solide et cireux à température ambiante. Les caractéristiques physiques du produit sont décrites dans l'exemple 1 du tableau I.

25

EXEMPLES 2 A 7 :

Comme décrit ci-dessus pour l'exemple 1, on prépare six autres compositions d'enrobage selon l'invention.

30

Les caractéristiques des enrobages des exemples 1 à 7 ainsi que les caractéristiques d'enrobages de l'état de la technique (exemples comparatifs 1 à 4) sont rapportés au tableau I ci-après.

TABLEAU I
Caractéristiques des compositions d'enrobage

Caractéristiques du milieu réactionnel												
Exemples	Fraction d'acides gras à bas point de fusion (B)	% (en poids)	Fraction d'acides gras à haut point de fusion (A)	% (en poids)	diacide	% (en poids)	polyol	% (en poids)	plastifiant	% (en poids)	Rapport molaire fraction B /fraction A	Rapport fonctions alcool / fonctions acide
1	C8/C10	20,5	Ac béhénique technique	49	Ac oxalique	12	Pentaérythritol	18	0	0	0,9	1,0
2	Coprah hydrogéné	27	Ac béhénique technique	41	Ac malonique	14	Pentaérythritol	18	0	0	1,1	1,0
3	Coprah hydrogéné	32	Ac béhénique technique	48	0	0	Pentaérythritol	20	0	0	1,1	2,0
4	C8/C10	23	Ac béhénique technique	44	Ac oxalique	14	Pentaérythritol	20	0	0	1,1	1,0
5	Coprah hydrogéné	37	Ac béhénique technique	41	Ac adipique	4	Pentaérythritol	18	0	0	1,5	1,5
6	Coprah hydrogéné	36	Ac béhénique technique	46	Ac adipique	4	Pentaérythritol	15	Lotryl 35BA40	10	1,3	1,2
7	C8/C10	37	Ac béhénique technique	47	0	0	Dipentaérythritol	16	0	0	1,7	1,0

TABLEAU I

Caractéristiques des compositions d'enrobage

(suite)

Exemples	Température de fusion °C	Température de cristallisation	Test de pénétration
1	42	41	59
2	39	41	10
3	55	53	
4	40	42	21
5	38	41	84
6	42	38	80
7	49	40	
Exemple comparatif 1 acétoglycérides ⁽¹⁾	40	34	54
Exemple comparatif 2 acétoglycérides ⁽²⁾	53	46	90
Exemple comparatif 3 acétoglycérides + esters de colophane			36
Exemple comparatif 4 cire ⁽³⁾	48	45	99

5 ⁽¹⁾ mélange d'esters acétiques de mono-, diglycérides et triglycérides additionné de plastifiant

⁽²⁾ esters acétiques de monoglycérides d'huile végétale hydrogénée

⁽³⁾ mélange de paraffines et de cires microcristallines

10 Les caractéristiques rapportées au tableau ont été déterminées selon les méthodes suivantes.

- Mesure des températures de fusion et de cristallisation par analyse enthalpique différentielle avec un cycle de montée en température 2°C min⁻¹

15 • Test de pénétration ou mesure de la force maximale en fonction du déplacement de la sonde.

Nombre de fonctions acides par gramme de produit ou acidité : détermination par neutralisation par la potasse du produit dispersé dans un solvant organique.

5

EXEMPLES 8 A 15 :

Les compositions des exemples 1 à 7 décrits ci-dessus ont été appliquées sur des fromages à pâte pressée non cuite de petit format, d'environ 20 g par trempage au moyen de un ou deux trempages successifs conformément au protocole suivant :

10

- Fromages tempérés à 13°C – 15°C pendant environ 2h
- Température du 1^{er} bain 50 – 80°C
- Temps de trempage 0,5 – 2 sec
- Temps de cristallisation : 10 – 15 secondes

15

• 2^{ème} bain si nécessaire ; après cristallisation immersion des fromages dans un bain d'eau à environ 2°C pendant 10 minutes ; le poids déposé varie entre 3,8 et 4,2 .

20

Les fromages revêtus de leur enrobage sont notés suivant une échelle allant de 0 à 6 :

0 représentant mauvais et 6 très bon.

Pour la notation, les critères suivants ont été pris en compte :

- aspect : l'aspect recherché étant lisse et sec ;
- touché : le touché souhaitable étant sain et non gras ;
- 5 • l'arrachage au tircel : l'effet recherché étant une coupe franche et nette sans écaillage de l'enrobage ;
- extraction du fromage : l'effet recherché étant l'extraction facile sans que celui-ci adhère à la coque d'enrobage ;
- résistance aux cassures : il est souhaitable d'obtenir une
- 10 absence de fissure et de fracture sur la coque d'enrobage par application d'une pression du doigt.

Les résultats sont rapportés dans le tableau II ci-après.

- Ces résultats montrent que les enrobages selon l'invention ont un
- 15 aspect de qualité supérieure aux produits de remplacement de la cire des exemples comparatifs (aspect plus sec, non gras au toucher). Par ailleurs, leurs propriétés d'usage sont stables sur une plage de température plus large que les produits comparatifs correspondant aux plages de température des situations dans lesquelles pourraient se trouver les produits enrobés compte tenu des
- 20 circuits de distribution de ces produits.

TABLEAU II
Résultats

Critères	1	2	3	4	5	6	7	Exemple compara- tif 1 acétogly- cérides	Exemple compara- tif 2 acétogly- cérides	Exemple compara- tif 3 acéto- glycérides + esters de colophane	Exemple compara- tif 4 cire
A- Température du bain d'enrobage (°C)	72	60	65	65	65	72	60	60	58		74
B- poids d'enrobage (g)	3,7-4,0	4,9	5,2	4,7	3,8	3,8	4,7	3,9	3,7-4,0		3,7-4,0
C- Evaluation des fromages enrobés :											
C-1 avant ouverture											
Aspect	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Toucher	sec	Gras collant	sec	gras	sec	sec	sec	Légère- ment gras	Légère- ment gras	Très gras	Sec
C-2 à l'ouverture à 4°C											
arrachage du tircel		6	2	6	4	6	3	6	5	3	6

TABLEAU II
Résultats (suite)

Critères	1	2	3	4	5	6	7	Exemple compara- tif 1 acétogly- cérides	Exemple compara- tif 2 acétogly- cérides	Exemple compara- tif 3 acéto- glycérines + esters de colophane	Exemple compara- tif 4 cire
extraction du fromage		5	5	6	6	6	4	6	6	2	6
résistance à la casse		5	0	4	2	5	2	5	3	0	5
C-3 à l'ouverture à 20°C											
arrachage du tircel	5	4	4	6	5	6		6	6		
extraction du fromage	5	4	4	5	6	6		5	4		5
résistance à la casse	5	5	3	5	4	6		6	6		5
C-4 à l'ouverture à 35°C											
arrachage du tircel		Trop mou			6	6	6	Trop mou			5
extraction du fromage					6	6	4	4			5
résistance à la casse					6	6	2	6			6

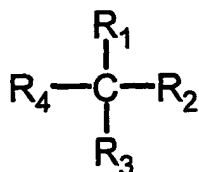
REVENDEICATIONS

1. Procédé d'enrobage de fromages, notamment de fromages à pâte pressée, caractérisé en ce que l'on applique sur des fromages entiers ou des portions de fromage, une composition d'enrobage comprenant de 60 % à 100 % en poids d'un produit d'estérification d'au moins un acide gras et d'au moins un polyol à chaîne ramifiée ayant au moins 3 atomes de carbone et au moins 2 groupes OH.

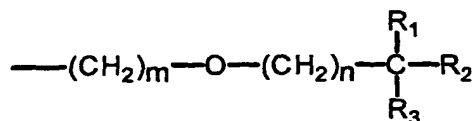
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyol comprend au moins 5 atomes de carbone et une chaîne hydrocarbonée saturée.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que le polyol à chaîne ramifiée comprend un groupe néopentylique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polyol à chaîne ramifiée répond à la formule générale :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 identiques ou différents sont choisis parmi un groupe alkyle en C_1 - C_6 , notamment méthyle ou éthyle ou hydroxyalkyle en C_1 - C_6 , notamment hydroxyméthyle ; ou R_4 représente un groupe



m et n identiques ou différents étant un nombre entier de 1 à 6, avantageusement 1 à 3, de préférence égaux à 1, R_1 , R_2 et R_3 étant tels que définis précédemment, sous réserve que deux parmi R_1 à R_4 au moins représentent un groupe hydroxyalkyle en C_1 - C_6 .

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyol est choisi parmi le pentaérythritol, le néopentylglycol, le triméthylolthane, le triméthylolpropane, et le dipentaérythritol.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les
5 acides gras sont constitués par au moins un premier acide gras d'un groupe (A) et au moins un acide gras d'un second groupe (B), le groupe (A) présentant une plage de fusion supérieure à celle du groupe (B) d'au moins 40°C.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les
10 acides gras (A) sont des acides gras saturés ou insaturés ayant plus de 12 atomes de carbone.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les acides gras (A) sont choisis parmi les acides gras hydrogénés de palme et de colza et sont de préférence des acides gras d'huile de colza érucique riche en acide béhénique.

15 9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les acides gras (B) sont des acides gras saturés ou insaturés ayant de 1 à 12 atomes de carbone.

10 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les acides gras (B) sont choisis parmi les acides gras de coprah hydrogénés, l'acide octanoïque, l'acide décanoïque et leurs mélanges.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les acides gras (A) sont présents à raison de 50 à 100 % en poids par rapport au poids total des acides gras et les acides gras (B) sont présents à raison de 0 à 50 % en poids par rapport au poids total des acides gras.

25 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que le rapport molaire B/A est compris entre 0,8 et 1,5, de préférence entre 1 et 1,3.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications
30 précédentes, caractérisé en ce que l'enrobage comprend au moins un acide polycarboxylique, notamment dicarboxylique en C₃-C₁₆, estérifiée avec le polyol par une ou deux de ses fonctions carboxyliques.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique est choisi parmi l'acide sébacique, l'acide adipique, l'acide

succinique, l'acide malique, l'acide oxalique, en une proportion comprise entre 0 et 20% en poids, par rapport au poids total de l'enrobage.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport fonction alcool (du polyol) sur
5 fonction acides (des acides gras et de l'acide polycarboxylique) est supérieur à 1 et avantageusement compris entre 1 et 2.

16. Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que la composition d'enrobage comprend de 0 à 20 % en poids d'acide polycarboxylique, notamment dicarboxylique par rapport au poids total de la
10 composition d'enrobage.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition d'enrobage contient un plastifiant compatible avec des aliments notamment un copolymère d'acrylate ou de méthacrylate de butyle et d'éthylène, ou un copolymère d'acétate de vinyle et
15 d'éthylène.

18. Composition d'enrobage pour fromages, caractérisée en ce qu'elle comprend de 60 à 100 % en poids du produit d'estérification d'un polyol à chaîne ramifiée ayant au moins 3 atomes de carbone et au moins 2 groupements OH et

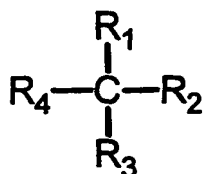
- 20
- d'au moins un acide gras d'un premier groupe (A), et
 - d'au moins un acide gras d'un second groupe (B),

ces acides gras du groupe (A) présentant une plage de fusion supérieure à celle des acides gras du groupe (B) d'au moins 40° C.

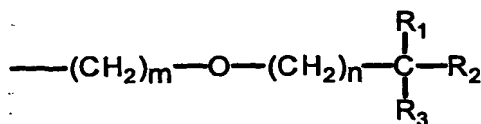
19. Composition selon la revendication 18, caractérisé en ce que
25 le polyol comprend au moins 5 atomes de carbone et une chaîne hydrocarbonée saturée.

20. Composition selon la revendication 18, caractérisé en ce que le polyol à chaîne ramifiée comprend un groupe néopentylique.

21. Composition selon la revendication 18, caractérisé en ce que
30 le polyol à chaîne ramifiée répond à la formule générale :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 identiques ou différents sont choisis parmi un groupe alkyle en C_1 - C_6 , ou hydroxyalkyle en C_1 - C_6 ; ou R_4 représente un groupe



m et n identiques ou différents étant un nombre entier de 1 à 6, avantageusement 1 à 3, de préférence égaux à 1, R_1 , R_2 et R_3 étant tels que définis précédemment, sous réserve que deux au moins de R_1 à R_4 représentent un groupe hydroxyalkyle en C_1 - C_6 .

22. Composition selon la revendication 18, caractérisé en ce que le polyol est choisi parmi le pentaérythritol, le néopentylglycol, le triméthylol-éthane, le triméthylolpropane, et le dipentaérythritol.

23. Composition selon l'une des revendications 18 à 22, caractérisée en ce que les acides gras (A) sont des acides gras saturés ou insaturés ayant plus de 12 atomes de carbone.

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée en ce que les acides gras (A) sont choisis parmi les acides gras hydrogénés de palme et de colza et sont de préférence des acides gras d'huile de colza riche en acide béhénique.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 24, caractérisée en ce que les acides (B) sont des acides saturés ou insaturés ayant de 1 à 12 atomes de carbone.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée en ce que les acides carboxyliques (B) sont choisis parmi les acides gras de coprah hydrogénée, l'acide octanoïque, l'acide décanoïque et leurs mélanges.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 26, caractérisée en ce que (A) est présent à raison de 50 à 75 % en poids par

rapport au poids total des acides gras et (B) est présent à raison de 50 à 100 % en poids par rapport au poids total des acides gras.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 27, caractérisée en ce que le rapport molaire A/B est compris entre 0,8 et 1,5, de
5 préférence entre 1 et 1,3.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 28, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0 à 20 %, avantageusement de 3 à 10 % en poids d'un acide polycarboxylique, notamment un acide dicarboxylique, notamment en C₃-C₁₆, l'acide dicarboxylique étant présent sous
10 forme libre et/ou estérifiée avec le polyol.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 29, caractérisée en ce que le rapport nombre de fonctions alcool (du polyol)/ nombre de fonctions acides (des acides gras et de l'acide polycarboxylique) est supérieur à 1, avantageusement compris entre 1 et 2.

15 31. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 30, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0 à 20 %, avantageusement de 3 à 10 % en poids d'un plastifiant compatible avec des aliments, notamment un copolymère d'acrylate ou de méthylacrylate de butyle et d'éthylène, ou un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène.

20 32. Procédé de préparation d'une composition d'enrobage selon l'une quelconque des revendications 18 à 31, caractérisé en ce que l'on réalise une réaction d'estérification entre au moins un polyol tel que défini aux revendications 1 à 6 avec au moins un acide gras d'un premier groupe (A) et au moins un acide d'un second groupe (B) tels que définis aux revendications 6 à 12
25 et éventuellement au moins un acide polycarboxylique, notamment dicarboxylique tel que défini aux revendications 13 à 15, et éventuellement on ajoute au produit d'estérification obtenu un plastifiant compatible avec des aliments, notamment un copolymère d'acrylate ou de méthylacrylate de butyle et d'éthylène, ou un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène.

30 33. Fromage enrobé comprenant un enrobage obtenu selon le procédé des revendications 1 à 17 ou tel que défini aux revendications 18 à 32.